

**JP4183847**

Publication Title:

VACUUM DEPOSITION METHOD

Abstract:

**PURPOSE:**To remarkably improve adhesive strength between a plastic base material and a vapor deposited film by vapor-depositing metal or nonmetal onto the surface of a plastic base material disposed in a vacuum deposition apparatus by means, e.g. of ultraviolet ray irradiation.

**CONSTITUTION:**A plastic base material is placed in a vacuum deposition apparatus. Vacuum deposition is started while exerting ultraviolet ray irradiation in vacuum, or, vacuum deposition is performed while holding vacuum immediately after ultraviolet ray irradiation. By this method, a film of metal or nonmetal can be formed on the plastic base material.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-183847

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月30日

C 23 C 14/02

9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 真空蒸着方法

⑮ 特 願 平2-312807

⑯ 出 願 平2(1990)11月20日

⑰ 発 明 者 田 口 俊 夫 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑰ 発 明 者 末 田 稔 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑰ 発 明 者 小 林 敏 郎 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑰ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑰ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外.2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

真空蒸着方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) プラスチック基材の表面を真空中にて紫外線を照射しつつ、又は照射後直ちに真空を維持しつつ、同表面に金属又は非金属を真空蒸着することを特徴とする真空蒸着方法。
- (2) プラスチック基材の表面を真空中にて少量の二酸化炭素を導入しつつ紫外線照射処理を行ない、次いで上記二酸化炭素を排気後、同表面に金属又は非金属を真空蒸着することを特徴とする真空蒸着方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はプラスチック表面に金属又は非金属を蒸着し、プラスチック表面を改質する方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、プラスチック表面へ金属又は非金属を

真空蒸着する際には密着力を改善するために、アンカーコーティング、コロナ放電処理、プラズマ酸化処理、紫外線照射処理等が行われている。以下、これらの方法を簡単に説明する。

- ① アンカーコーティングはプラスチックにも蒸着皮膜に対しても接着力の大きい樹脂を塗布、乾燥させる方法である。
- ② コロナ放電処理はコロナ放電によりプラスチック表面に微小な凹凸をつけ、アンカー効果を付与し、さらに表面を酸化させ親水性を付与して密着力を得る方法である。
- ③ プラズマ酸化処理はプラズマ炎中でプラスチック表面を酸化させ親水性を付与して密着力を得る方法である。
- ④ 紫外線処理の方法として、大気中などの酸化雰囲気中で行うとプラスチック表面が酸化され、水に対する濡れ性は向上するが、真空蒸着時の密着力は向上しないため、次のような処理が行われている。
- ④-1: 減圧雰囲気中で紫外線照射を行い、



大気中に取り出した後、引き続き真空蒸着装置で蒸着を行う。

- ④-2: 減圧雰囲気中で紫外線照射後、 $\text{CO}_2$ 等のガスを導入して紫外線照射を行い、大気中に取り出し引き続き真空蒸着装置で蒸着を行う。

〔発明が解決しようとする課題〕

- ① アンカーコーティングは信頼性はすぐれるものの有機溶媒を含有する樹脂を塗布、乾燥させるため、作業環境が悪く、かつ処理速度が遅い。
- ② コロナ放電処理はポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等のフィルムに対し、最も広く工業的に用いられているが本質的に密着力が弱い。
- ③ プラズマ酸化処理はエネルギーの制御が難しく、プラスチック表面の溶融、熱負けなどが発生しやすい上本質的に密着力が弱い。
- ④ 紫外線処理において、④-1の狙いはプラスチック表面の分子間の結合を適度に切断し、

大気中にさらすことにより表面の酸化や水酸基の結合を促し、蒸着皮膜との分子間力による結合を強化しようとするものであるが、処理後の気温、湿度、放置時間によりその特性が変化し工業的には適用し難い。④-2はプラスチック表面の分子間の結合を適度に切断し、 $\text{CO}_2$ ガス等と反応させ、カルボニル基等の親水性の大きい官能基をプラスチック表面に形成させ蒸着皮膜との分子間力による結合を強化しようとするものであり、この方法は大気中に取り出してからも経時変化が少く比較的扱いやすい。しかし本質的に密着力が弱い。

この密着力の弱い点は上記②、③、④-1、④-2の処理に共通しているが、たとえ適切な処理ができて蒸着皮膜との結合力は分子間力によっているため強固な結合は期待できないからである。

そこで本発明は上記技術水準に鑑み、プラスチック等の高分子と金属、非金属の真空蒸着皮膜の密着力を強固にするための処理について鋭

意検討を加え、紫外線処理を本質的に用いるが、従来法では達成できない強力な結合をもたらす真空蒸着方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は

- (1) プラスチック基材の表面を真空中にて紫外線を照射しつゝ、又は照射後直ちに真空を維持しつゝ、同表面に金属又は非金属を真空蒸着することの特徴とする真空蒸着方法。
- (2) プラスチック基材の表面を真空中にて少量の二酸化炭素を導入しつつ紫外線照射処理を行ない、次いで上記二酸化炭素を排気後、同表面に金属又は非金属を真空蒸着することの特徴とする真空蒸着方法。

である。

〔作用〕

真空中で紫外線を照射することによりプラスチックの表面は励起され、ラジカル状態となる。そこへ活性な金属又は非金属の蒸気が蒸着すると金属又は非金属とプラスチックは2次結合す

るため強固な密着性を示す。真空蒸着を紫外線を照射しつゝ、又は紫外線照射後、直ちに行うのはプラスチック最表面のラジカルの寿命が短いためである。すなわち、真空中といえども雰囲気ガス分子により短時間でプラスチック最表面は活性を失ってしまう。目安としては1原子層の吸着ガス層を形成する時間は $10^{-5}$ Torrの圧力のもとで数秒程度と云われているが、実施例に示すように $1 \times 10^{-4}$ Torrでも10秒程度は効果がある。この理由としてはプラスチック内部の寿命の長いラジカルが拡散して蒸着皮膜との界面へ到達すること、最表面の吸着ガス層が蒸着時に金属又は非金属のエネルギーにより飛散又は蒸着皮膜中にとり込まれること、真空中の酸素、水蒸気などの活性ガス分圧が低く、水素、一酸化炭素など還元性ガス分圧が高かったこと等が考えられる。

このように、従来の密着力を向上させるための手法はプラスチックと金属又は非金属の間の分子間力を強化させるものであったが、本発明



はプラスチックと金属又は非金属を科学結合させるものである。ちなみに分子間力のエネルギーは1~5 Kcal/mol、化学結合(1次結合)は50~200 Kcal/molである。

紫外線は波長域により近紫外、遠紫外、真空紫外に分けられる。本発明処理に必要な波長は改質しようとするプラスチックの構造により異なる。すなわち、その領域に吸収帯をもつ化合物あるいは官能基、原子団は光を吸収して励起されラジカル状態となる。例えばベンゼン環はおよそ210 nm付近のスペクトルを吸収したり、アルコール類は200 nm以下の真空紫外線を吸収して酸化したりする。不飽和化合物中のC-H結合はおよそ280 nmより短い波長の光を与えれば表面がラジカル化される。C-N, C-Oなどの結合についても、この付近に吸収帯が存在する。C=O結合については180 nm, C=N結合については130 nmより短い波長によって励起される。

〔実施例1〕

7

を $1 \times 10^{-4}$  Torr台に戻し、次いでCuを真空蒸着した。

処理Dは0.1~1.0 Torr程度の減圧下で紫外線照射処理し、大気開放後1時間放置し、再び $1 \times 10^{-4}$  Torrに真空引き後Cuを真空蒸着した。

処理Eは0.1~1.0 Torr程度の減圧下で紫外線照射処理中にCO<sub>2</sub>を導入後大気開放し、1時間放置後、再び $1 \times 10^{-4}$  Torrに真空引きしCuを真空蒸着した。

処理D、処理Eは従来行われているように、前処理装置で処理後、真空蒸着装置に移し、Cuを真空蒸着するプロセスを模擬した方法である。

第1図より、真空中で処理Aのように紫外線照射しながら、又は処理Bのように紫外線照射処理後、Cuを真空蒸着することにより強力な剝離強さが得られることが判る。

また、処理CのようにCO<sub>2</sub>を導入した場合でも一旦大気開放する処理Eに比べると強力な剝離強さが得られることが判る。

なお、剝離試験方法はJIS C 5016に準じ第3

ポリイミドへCuを真空蒸着した場合の例を第1図によって説明する。

ポリイミドはUPILBX 25S(宇部興産)を使用した。

紫外線源は185, 254, 288, 318 nmの波長にピークがあり、とりわけ185, 254 nmの強度が強いものを用いた。

ベルジャー型の電子線加熱方式真空蒸着装置を用い、紫外線ランプは基材から約60 mmの位置にセットした。

処理Aは $1 \times 10^{-4}$  Torrの真空中で紫外線を所定の時間照射し、続いてCuを15分かけて5 μm真空蒸着した。なお、紫外線は真空蒸着開始後、直ちにオフとした。

処理Bは処理Aと同様に紫外線を照射するが、一旦紫外線ランプをオフとし、所定の時間後Cuの真空蒸着を行った。

処理Cは処理A、処理Bと同様に真空中で紫外線を照射しながら、CO<sub>2</sub>ガスを少量導入し圧力を0.1 Torrとした後、CO<sub>2</sub>ガスを停止し圧力

8

図に示す方法で行った。

第3図において、1はプラスチック基材(ポリイミド)2に蒸着されたCu皮膜、3はCu皮膜をSUS板4に接着するエポキシ系接着剤である。5は酸又はアルカリでCu皮膜をエッチング除去したプラスチック基材である。JIS C 5016ではCu皮膜を引張るが、こゝではCu皮膜1が薄いためプラスチック基材2を引張って剝離試験を行った。

〔実施例2〕

PET(ポリエチレンテレフタレート), PP(ポリプロピレン)にAl, Cu, SiO<sub>2</sub>を真空蒸着した場合の例を第2図によって説明する。

紫外線源、真空蒸着装置は実施例と同じものを使用した。

紫外線照射処理は実施例1の処理Aの方法で所定時間処理した。

また比較例は処理Dの方法とした。

第2図よりPET, PPのいずれの基材についても処理Aにより剝離強さは大きく向上して

9

10



いることがわかる。

また、 $1 \times 10^{-2}$ Torrの圧力でもほぼ同様の効果が得られている。

〔発明の効果〕

本発明方法により、プラスチックと金属又は非金属の蒸着皮膜の密着力が著しく向上する。この密着力は従来の方法の分子間力に基づくものであるのに対し、本発明方法では2次結合による強力な結合であるためと推定される。

また工業的にも真空蒸着装置の中にUV光ランプを入れるだけでよく、別の前処理装置を要しないためコンパクトになり有用である。

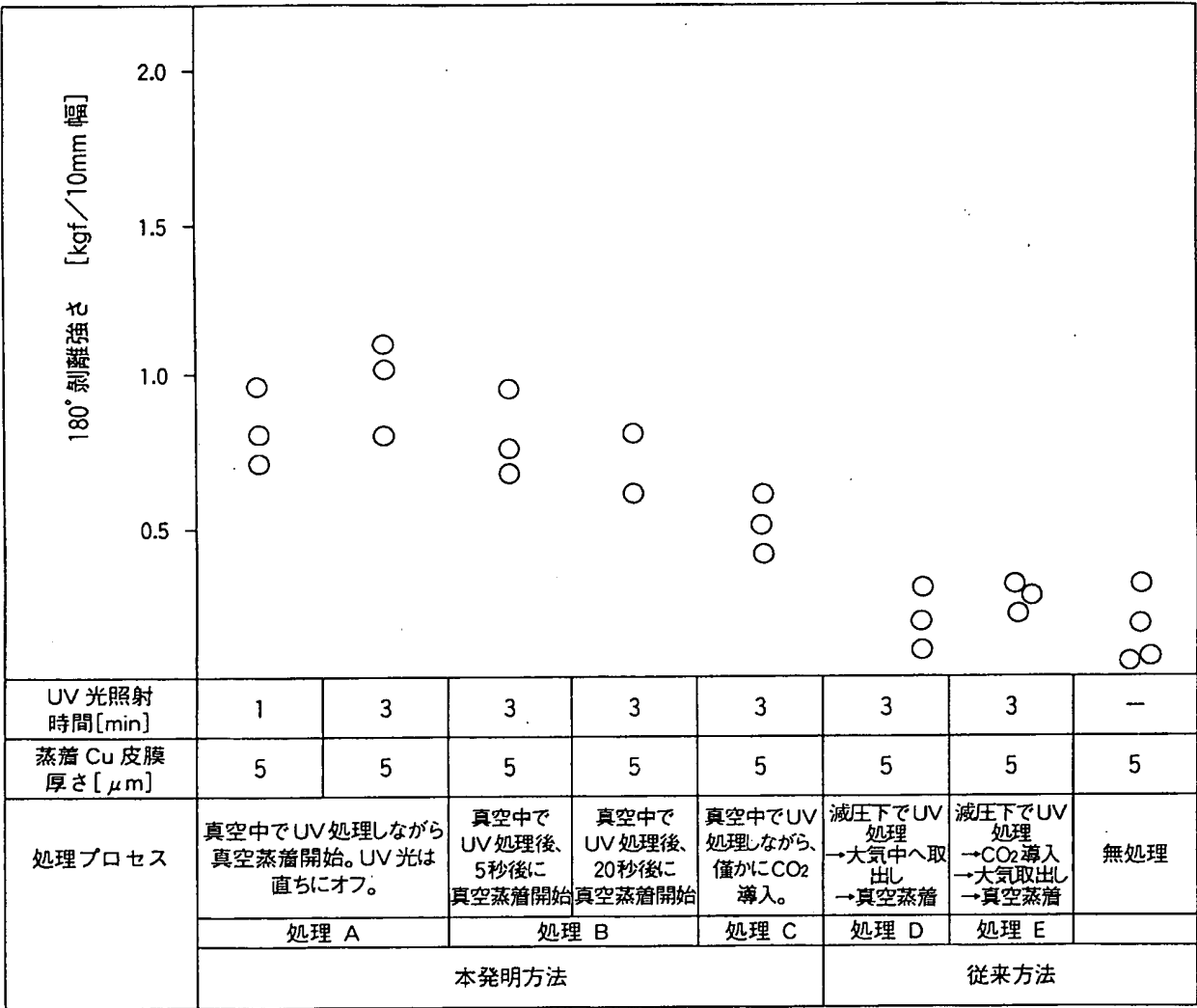
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の第1、第2実施例に係る試験結果を示す図表、第3図は剥離試験方法の説明図、第3図は剥離試験方法の説明図である。

代理人	内 田	明
代理人	萩 原	亮 一
代理人	安 西	篤 夫



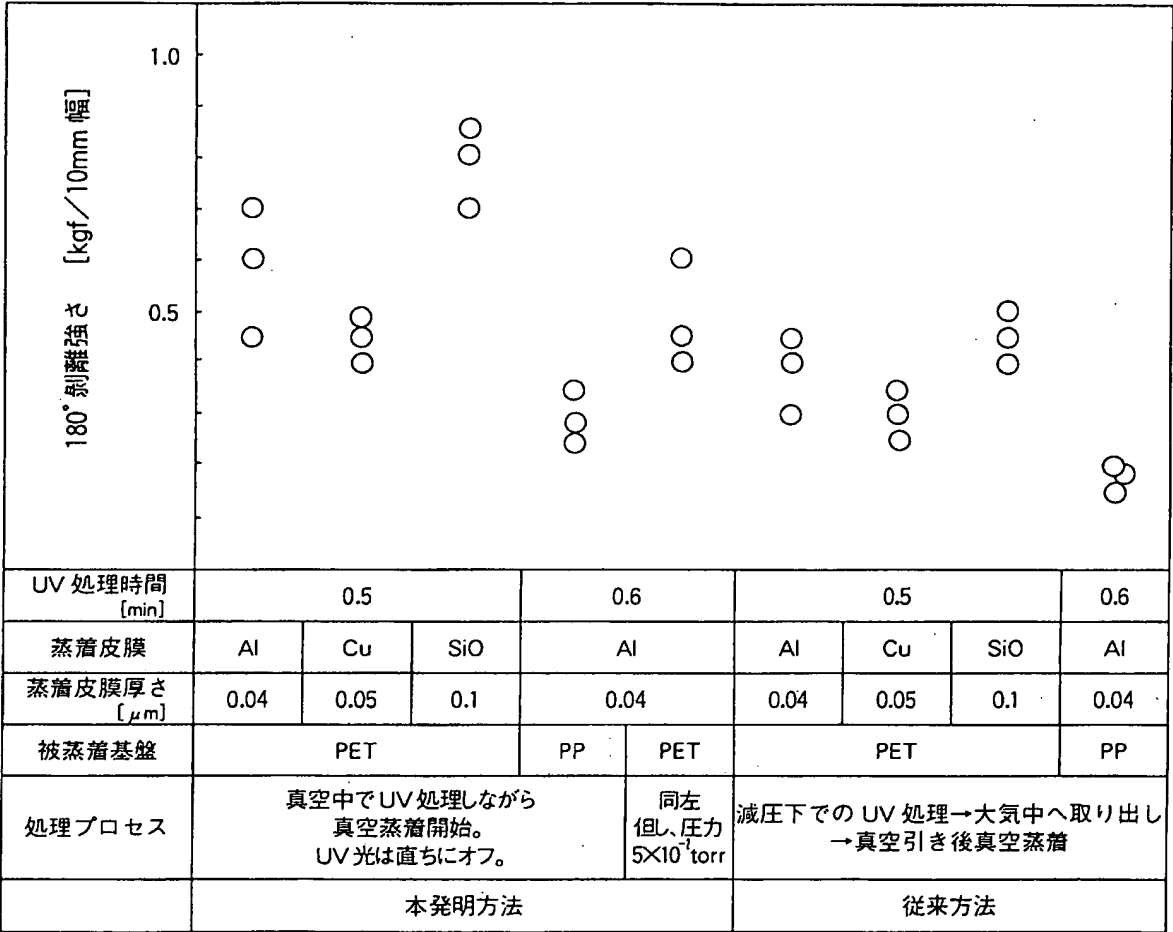
第一圖





第 2 図

実施例 2 及びその比較例





第3図

